

PATENT



41935

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:

Akiko HEMMI et al.

Serial No.: *not yet received*

Filed: *herewith*

For: LOW-MOLECULAR (METH)ACRYLIC  
ACID (SALT)-BASED POLYMER AND ITS  
PRODUCTION PROCESS AND USES

#3

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. § 119

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119, there is filed herewith a certified copy of Japanese Application No. 2000-206778, filed July 7, 2000, in accordance with the International Convention for the Protection of Industrial Property, 53 Stat. 1748, under which Applicants hereby claim priority.

Respectfully submitted,

Garrett V. Davis  
Reg. No. 32,023

Roylance, Abrams, Berdo & Goodman, L.L.P.  
1300 19<sup>th</sup> Street, N.W., Suite 600  
Washington, D.C. 20036  
(202) 659-9076

Dated: June 25, 2001

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

JC903 U.S. PTO  
09/887345  
06/25/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 7月 7日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-206778

出 願 人

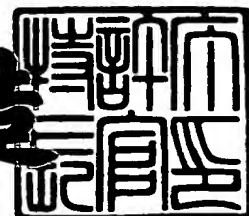
Applicant (s):

株式会社日本触媒

2001年 4月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3030975

0105605

【書類名】 特許願

【整理番号】 K0007560

【提出日】 平成12年 7月 7日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 20/06

【発明の名称】 低分子量（メタ）アクリル酸（塩）系重合体の製造方法及びその用途

【請求項の数】 7

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

    【氏名】 逸見 暁子

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

    【氏名】 前岡 喜浩

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

    【氏名】 山口 繁

【特許出願人】

    【識別番号】 000004628

    【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

    【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

    【代表者】 柳田 浩

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 008291

---

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 低分子量（メタ）アクリル酸（塩）系重合体の製造方法及びその用途

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素数が 3～6 のモノカルボン酸モノエチレン性不飽和単量体（a）100～95 mol % 及びその他共重合可能なモノエチレン性不飽和単量体（b）0～5 mol %（但し（a）と（b）の合計量は 100 mol % である。）からなる単量体成分を、重合触媒として過硫酸塩ならびに過酸化水素を併用し、アルカリ物質の存在下で、30 重量%以上の濃度で水溶液重合させることを特徴とする低分子量（メタ）アクリル酸系重合体の製造方法であって、該アルカリ性物質の全使用量が、単量体成分の全酸基を中和するのに必要な量の 99 mol % 以下である、低分子量（メタ）アクリル酸（塩）系重合体の製造方法。

【請求項 2】

分散度（ただし、分散度は重量平均分子量を数平均分子量で除したときの商である）が 2.0～5.0 であることを特徴とする請求項 1 記載の低分子量（メタ）アクリル酸（塩）系重合体の製造方法。

【請求項 3】

過酸化水素の重量を 1 としたときの過硫酸塩の重量が 0.1～5.0 であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の低分子量（メタ）アクリル酸（塩）系重合体の製造方法。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれかの製法で得られる低分子量（メタ）アクリル酸（塩）系重合体。

【請求項 5】

請求項 4 に記載の低分子量（メタ）アクリル酸（塩）系重合体を含む洗剤組成物。

【請求項 6】

請求項 4 に記載の低分子量（メタ）アクリル酸（塩）系重合体を含む洗剤組成物。

水処理剤。

【請求項 7】

炭素数が 3～6 のモノカルボン酸モノエチレン性不飽和単量体 (a) 100～95 mol % 及びその他共重合可能なモノエチレン性不飽和単量体 (b) 0～5 mol % (但し (a) と (b) の合計量は 100 mol % である。) からなる単量体成分を重合して得られる低分子量 (メタ) アクリル酸 (塩) 系重合体であって、重量平均分子量が 2000～20000、分散度が 2.0～5.0 であり、該重合体の 40 重量% 水溶液の含有過酸化水素濃度が 5～500 ppm であり、該重合体の 40 重量% 水溶液のハーゼンが 100 以下であることを特徴とする低分子量 (メタ) アクリル酸 (塩) 系重合体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高濃度重合による低分子量 (メタ) アクリル酸 (塩) 系重合体、及び該重合体を含むことを特徴とする洗剤ビルダー、水処理剤等としての用途に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から、低分子量のアクリル酸系重合体等は、洗剤ビルダー、スケール防止剤、キレート剤の用途に非常に有用であることが知られている。

【0003】

そして、アクリル酸系重合体の製造方法としては、(I) 特開昭 62-270605、(II) 特開平 5-86125、(III) 特開平 4-268304、(IV) 特開平 6-287208 等、多くの製造方法が開示されている。

【0004】

上記 (I) の公報に開示されている方法では (メタ) アクリル酸および 10 重量% 以下の共重合可能なエチレン性単量体を、0.01～5 重量% の無機リン酸 (塩) の存在下、アルコールを 40 重量% 以上含有する溶媒を用いて重合させている。

## 【 0 0 0 5 】

また、上記（ⅠⅠ）の公報に開示されている方法ではアクリル酸またはアクリル酸塩を pH 6～9 の範囲に保ち、窒素を導入しながら水溶液重合することによって、95mol%以上のアクリル酸またはアクリル酸塩を有する水溶性ポリマーを得ている。このときの重合体の平均分子量は300～10000であり、分散度は1.3～2.3となっている。

## 【 0 0 0 6 】

さらに、（ⅠⅠⅠ）の公報に開示されている方法では（メタ）アクリル酸を主体とする単量体を過酸化水素系重合開始剤とともに加熱アルカリ水溶液に添加しながら重合しており、実施例では、苛性ソーダ水溶液を初期仕込して90℃まで昇温し、残りの原材料を滴下して重合を行った例が示されている。この方法を用いれば、数平均分子量が200～2600の低分子量の重合体を得ることができる。

## 【 0 0 0 7 】

（ⅠⅤ）の公報では、ポリアクリル酸系重合体を製造する方法としてアクリル酸、連鎖移動剤として次亜リン酸またはその塩類を連鎖移動剤として水溶液重合する方法が開示されている。この方法を用いれば、重量平均分子量20000以下、かつ、狭い分散度をもつ重合体を得ることができる。

## 【 0 0 0 8 】

## 【発明が解決しようとする課題】

ところが、上述した各方法を用いても、高濃度において低分子量（メタ）アクリル酸（塩）系重合体を効率よく製造することは、未だ不十分であるという問題点を有している。

## 【 0 0 0 9 】

具体的には、上記（Ⅰ）の公報に開示されている技術では、重合終了時に溶媒に用いられているアルコールを留去する必要があり、製造施設・装置の面から制限を受けるだけでなく、製造費の上昇をまねく。

## 【 0 0 1 0 】

一方、上記（ⅠⅠ）の公報に開示されている技術では、窒素を吹き込みながら

重合を行っているが、単量体や開始剤、連鎖移動剤当の飛散を伴い、製造操作の面で種々の問題を生じる。

【0011】

また、上記（III）の公報に開示されている技術では、強アルカリ性条件で重合を行っている。このような中和状態の重合では、反応系の固形分濃度を高くすると、重合が進行するに伴って反応系の水溶液における粘度が顕著に上昇することになり、得られる重合体の分子量が大幅に増大する傾向にある。また、実施例では腐食はおこらないとのことであるが、その理由については未だわかっておらず、常に腐食を考慮しなければいけない問題点がある。

【0012】

さらに、上記（IV）の公報に開示されている技術では、連鎖移動剤としてリン酸塩を用いているが、近年、洗剤ビルダー用途では無リン化の傾向にあり、河川、湖の富栄養化の防止のため、リンを含まない重合方法の開発が必要となっている。

【0013】

その他、連鎖移動剤として亜硫酸塩を用いる方法ではボウ硝等の不純物により重合体の純分が低下する。また重合時に発生する亜硫酸ガスの処理設備が必要となり、製造施設・装置の面から制限を受ける。

【0014】

本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであって、その目的は、不純物が少なく、かつ、色調の良好な低分子量（メタ）アクリル酸（塩）系重合体と、この重合体を装置の腐食などの問題を解決し、かつ、環境面にも配慮して効率的に製造する製造方法を提供することである。

【0015】

【課題を解決するための手段】

発明者等は、上記従来の問題を解決すべく鋭意検討した結果、例えば、（メタ）アクリル酸を95mol%以上含む単量体を、中和度99mol%以下で、開始剤として過酸化水素と過硫酸塩を併用して重合することにより、色調のよい低分子量（メタ）アクリル酸（塩）系重合体を効率よく製造することができること

を見出した。

【0016】

また、本発明者等は、上記の過酸化水素と過硫酸塩の重量比が過酸化水素1に対し0.1～5.0に設定することにより低分子量（メタ）アクリル酸（塩）系重合体を効率よく製造することができることを見出して、本発明を完成させるに至った。

【0017】

すなわち、本発明の第1の（メタ）アクリル酸（塩）系重合体の製造方法は、上記の課題を解決するために炭素数が3～6のモノカルボン酸モノエチレン性不飽和単量体（a）100～95mol%及びその他共重合可能なモノエチレン性不飽和単量体（b）0～5mol%（但し（a）と（b）の合計量は100mol%である。）からなる単量体成分を、重合触媒として過硫酸塩ならびに過酸化水素を併用し、アルカリ物質の存在下で、30重量%以上の濃度で水溶液重合させることを特徴とする低分子量ポリ（メタ）アクリル酸（塩）の製造方法であって、該アルカリ性物質の全使用量が、単量体成分の全酸基を中和するのに必要な量の99mol%以下であることを特徴としている。

【0018】

上記第1の方法によれば、過硫酸塩と過酸化水素を併用することにより、添加量を大幅に低減し良好に純度の高い低分子量の重合体を製造することができる。また、中和度を99mol%以下にすることにより製造設備の腐食を回避し、効率よく製造することができる。

【0019】

本発明の第2の（メタ）アクリル酸（塩）系重合体の製造方法は、上記第1の製法において、上記の課題を解決するために、分散度が2.0～5.0であることを特徴としている。

【0020】

上記第2の方法によれば、分散度がこの範囲内であれば、上記（メタ）アクリル酸（塩）系重合体は、分散能、キレート能、およびスケール防止能といった各性能を最も効果的に発揮することができる。そのため、洗剤ビルダーやスケール



防止剤などの用途に、より一層好適に用いることができる。

【 0 0 2 1 】

また、本発明の第 3 の（メタ）アクリル酸（塩）系重合体の製造方法は、上記第 1 または第 2 の製法において、上記の課題を解決するために、過硫酸塩と過酸化水素の重量比が 0. 1 ～ 5. 0 であることを特徴としている。

【 0 0 2 2 】

上記第 3 の製法によれば、過硫酸塩だけでなく、さらに、過酸化水素を上記の範囲で加えることで、得られる重合体が必要以上に高分子量化することが抑制される。

【 0 0 2 3 】

本発明の第 1 の重合体は上記第 1 ～ 3 のいずれかの製法によって得られる重合体である。

【 0 0 2 4 】

本発明の洗剤組成物は上記の課題を解決するために、上記第 1 の低分子量（メタ）アクリル酸（塩）系重合体を含有していることを特徴としている。

【 0 0 2 5 】

本発明の水処理剤は上記の課題を解決するために、上記第 1 の低分子量（メタ）アクリル酸（塩）系重合体を含有していることを特徴としている。

【 0 0 2 6 】

上記構成の洗剤組成物、または水処理剤によれば、不純物が少なく、低分子量の上記重合体を含有することにより、高性能の重合体組成物を得ることができる。

【 0 0 2 7 】

本発明の第 2 の低分子量（メタ）アクリル酸（塩）系重合体は、上記の課題を解決するために、炭素数が 3 ～ 6 のモノカルボン酸モノエチレン性不飽和単量体（a）100 ～ 95 mol % 及びその他共重合可能なモノエチレン性不飽和単量体（b）0 ～ 5 mol %（但し（a）と（b）の合計量は 100 mol % である。）からなる重量平均分子量が 2000 ～ 20000、分散度が 2. 0 ～ 5. 0 の重合体であって、40 重量 % での該重合体水溶液の含有過酸化水素濃度が 5 ～

5 0 0 p p m、ハーゼンが 1 0 0 以下であることを特徴としている。

【 0 0 2 8 】

上記第 2 の重合体は、過酸化水素を 5 0 0 p p m 以下含むことにより、色調の良い低分子量重合体を得ることができる。

【 0 0 2 9 】

【発明の実施の形態】

本発明である、低分子量（メタ）アクリル酸（塩）系重合体の製造方法、及び該製造方法により得られた重合体を含有してなることを特徴とする洗剤組成物、その他の用途について以下に詳細に説明する。

【 0 0 3 0 】

<低分子量（メタ）アクリル酸（塩）系重合体>

まず、本発明の製造方法における対象物である低分子量（メタ）アクリル酸（塩）系重合体について説明する。

【 0 0 3 1 】

本発明における低分子量（メタ）アクリル酸（塩）系重合体とは、炭素数 3 ～ 6 のモノカルボン酸モノエチレン性不飽和単量体（a）1 0 0 ～ 9 5 m o l % および他の共重合可能なモノエチレン性不飽和単量体（b）0 ～ 5 m o l % からなる。

【 0 0 3 2 】

重量平均分子量は 2 0 0 0 ～ 2 0 0 0 0 であり、好ましくは 3 0 0 0 ～ 1 8 0 0 0 であり、特に好ましくは 5 0 0 0 ～ 1 5 0 0 0 である。重量平均分子量が 2 0 0 0 未満であるとキレート能が低下するので好ましくなく、2 0 0 0 0 を越えると分散能が低下するので好ましくない。

【 0 0 3 3 】

本発明の低分子量（メタ）アクリル酸（塩）系重合体は、分散度が 2 . 0 ～ 5 . 0 であるのが良く、好ましくは 2 . 5 ～ 4 . 0 であり、洗剤ビルダーとして使用した場合の再汚染防止能に優れる。分散度が 2 . 0 以上である方が、（メタ）アクリル酸（塩）系重合体の製造が繁雑とならず、生産性が良好であり、カルシウム捕捉能も上昇するため好ましく、5 . 0 未満であるとカルシウム捕捉能、ク

レー分散能、スケール防止能などの性能が高くなるため好ましい。

【 0 0 3 4 】

なお、重量平均分子量及び分子量分布の決定方法については実施例の項で説明する。

【 0 0 3 5 】

また、本発明において（メタ）アクリル酸（塩）系重合体とは、（メタ）アクリル酸系重合体のカルボキシル基が酸型でも、部分塩型でも、完全塩型でも、あるいはこれらの混合物でも良いことを表し、以下これらを単に（塩）とのみ表記する。塩としては、例えば、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩；カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属塩；アンモニウム塩；モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン塩等が挙げられる。これらの塩は単独で用いても良いし、2種以上の混合物として用いても良い。塩とする場合におけるの好ましい形態は、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩であり、特に好ましくはナトリウム塩である。

【 0 0 3 6 】

＜低分子量（メタ）アクリル酸（塩）系重合体の製造方法＞

次に、本発明における最も重要かつ本質的な部分である低分子量（メタ）アクリル酸（塩）系重合体の製造方法について説明する。

【 0 0 3 7 】

本発明における低分子量（メタ）アクリル酸（塩）系重合体の製造方法は、水性溶媒中均一攪拌重合により、重合濃度30重量%以上、酸に対する中和度が99mol%以下であることを特徴とする。

【 0 0 3 8 】

以下、本発明における低分子量（メタ）アクリル酸（塩）系重合体の製造方法における各構成要件について、具体的にさらに詳細に説明する。

【 0 0 3 9 】

単量体（a）としては、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、 $\alpha$ -ヒドロキシアクリル酸、などが挙げられ、好ましくは（メタ）アクリル酸であり、特に好ましくはアクリル酸である。

## 【 0 0 4 0 】

単量体 (b) としては、単量体 (a) と共重合可能なモノエチレン性不飽和単量体であれば特に制限はないが、水溶性の単量体が好ましく、例えば、上記単量体 (a)、すなわち (メタ) アクリル酸をナトリウムやカリウムなどのアルカリ金属により部分中和した塩、または完全中和した塩；単量体 (a) をアンモニア、あるいはモノエタノールアミンやトリエタノールアミンなどの有機アミン類により部分中和した塩、または完全中和した塩；マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などのジカルボン酸モノエチレン不飽和単量体；上記ジカルボン酸モノエチレン不飽和単量体をアルカリ金属により部分中和した塩、または完全中和した塩；上記ジカルボン酸モノエチレン不飽和単量体をアンモニア、あるいはモノエタノールアミンやトリエタノールアミンなどの有機アミン類により部分中和した塩、または完全中和した塩；ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸などのスルホン酸基を有するモノエチレン性不飽和単量体；上記モノエチレン性不飽和単量体をアルカリ金属により部分中和した塩、または完全中和した塩；上記モノエチレン性不飽和単量体をアンモニア、あるいはモノエタノールアミンやトリエタノールアミンなどの有機アミン類により部分中和した塩、または完全中和した塩；3-メチル-2-ブテン-1-オール (プレノール)、3-メチル-3-ブテン-1-オール (イソプレノール)、2-ヒドロキシルアクリレート、2-ヒドロキシメチルアクリレートなどの水酸基を含有する不飽和単量体；などが挙げられ、上記化合物の中でもより好ましくはモノエチレン性不飽和ジカルボン酸、スルホン酸基を含有する不飽和炭化水素、および、それらの部分または完全中和塩より選択される1種類または2種類以上の化合物である。

## 【 0 0 4 1 】

## ＜単量体の添加方法＞

本発明の共重合体の製造方法における単量体の添加方法について説明する。

## 【 0 0 4 2 】

単量体 (a) および単量体 (b) は、全使用量に対し、70重量%以上、好ましくは90重量%以上、特に好ましくは全量を、実質的に連続的に滴下すること

により反応系に添加する。滴下の割合が70重量%未満（即ち初期仕込量が30重量%以上）であると、重合初期に単量体（a）または（b）がブロック的に重合し、また高分子量化する恐れがあるため、カルシウムイオン捕捉能、高硬度水でのクレー分散能、スケール防止能のいずれかに悪影響を及ぼし好ましくない。単量体（a）および（b）の滴下時間は、30～360分間、好ましくは60～240分間、特に好ましくは90～180分間である。滴下時間が30分間より短いと単量体（a）および（b）がブロック的に重合するため、また360分を越えると製造施設・装置の点から制限を受けるだけでなく、製造費の上昇を招く。何れもカルシウムイオン捕捉能、高硬度水でのクレー分散能、スケール防止能に悪影響を及ぼし好ましくない。なお、中和度については後述する。

## 【0043】

## ＜重合開始剤＞

本発明において、上記単量体（a）および単量体（b）を重合させるために用いられる開始剤系としては、1種類または2種類以上の過硫酸塩および過酸化水素を併用して用いている。また場合により、連鎖移動剤、開始剤の分解促進剤として多価金属イオンを用いても良い。以下、具体的に説明する。

## 【0044】

## （ラジカル重合開始剤）

上記過硫酸塩としては、具体的には、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、および過硫酸アンモニウムを挙げることができる。

## 【0045】

上記過酸化水素の添加量は、単量体1molに対して2.0～10.0gであることが好ましく、3.0～8.0gでありことがより好ましい。過酸化水素の添加量が2.0g未満であると、得られる（メタ）アクリル酸（塩）系重合体の重合平均分子量が高くなる傾向にある。一方、添加量が10.0gを超えると過酸化水素の効果が添加量に伴うほど得られなくなり、さらに残存する過酸化水素量が多くなるなどの悪影響を及ぼす。

## 【0046】

上記過硫酸塩の添加量は、単量体1molに対して1.0～5.0gであるこ

とが好ましく、2.0～4.0 gであることがより好ましい。過硫酸塩の添加量がこれより少なすぎると、得られる（メタ）アクリル酸（塩）系重合体の分子量が高くなる傾向がある。一方、添加量が多すぎると、過硫酸塩の効果が添加量に伴うほど得られなくなり、さらに、得られる（メタ）アクリル酸（塩）系重合体の純度が低下するなど悪影響を及ぼすことになる。

## 【0047】

上記過酸化水素および過硫酸塩の添加比率は、重量比で過酸化水素の重量が1としたときに、過硫酸塩の重量が0.1～5.0であることが好ましく、0.5～3.0であることがより好ましい。過硫酸塩の重量比が0.1未満であると、得られる（メタ）アクリル酸（塩）系重合体の重量平均分子量も高くなる傾向がある。一方、過硫酸塩の重量比が5.0を超えると、過硫酸塩の添加による分子量低下の効果が添加に伴うほど得られない状態で、重合反応系において過硫酸塩が無駄に消費されることになる。

## 【0048】

また、ラジカル重合開始剤の添加方法としては、その分解性等を鑑み、特に限定はされないが、ラジカル重合開始剤の全使用量に対し、実質的に連続的に滴下する量がそれぞれその必要所定量の50重量%以上であることが好ましく、特に好ましくは80重量%以上であり、全量を滴下することが最も好ましい。

## 【0049】

添加時のラジカル重合開始剤の濃度は、特に限定されないが、好ましくは5～60重量%、特に好ましくは10～50重量%である。開始剤の濃度が5重量%未満であると、結果的に重合中の単量体濃度が非常に低くなるので、単量体の重合性が非常に悪くなり得られる重合体中における単量体の残存量が非常に多くなる。また輸送等の効率や生産性も低くなり経済的な面からも好ましくない。逆に60重量%を超えると、安全性や滴下の簡便性の面で問題となる。

## 【0050】

滴下時間においても特に限定されないが、後述する重合温度、重合時のpHにおける条件下において、過酸化水素等比較的分解の遅い開始剤においては、単量体の滴下終了時間よりも10分以上早く終了することが好ましく、30分以上

早く終了することが特に好ましい。なお、単量体の滴下終了時間よりも10分以上早く終了しても、重合系において特に悪影響を及ぼすものではない。ただ、添加した開始剤が重合終了時までには完全には分解しないため、開始剤としての効果が得られず無駄となり、またこれらの開始剤が多量に残存する恐れがあることから、得られた共重合体の熱的安定性に悪影響を及ぼす可能性があるため好ましくはない。

## 【0051】

また、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩等、比較的分解の早い開始剤においては、単量体の滴下終了時間まで滴下することが好ましく、単量体滴下終了後から30分以内に終了することがより好ましく、単量体滴下後5分～20分以内に終了することが特に好ましい。これにより、共重合体における単量体の残量を著しく減じることが出来る効果を見出せる。なお、単量体の滴下終了前に、これら開始剤の滴下を終了しても、重合に特に悪影響を及ぼすものではなく、得られた共重合体中における単量体の残存量に応じて設定すれば良いものである。

## 【0052】

これら比較的分解の遅い開始剤、比較的分解の早い開始剤について、何れも滴下終了時間についてのみ好ましい範囲を述べたが、滴下開始時間は何ら限定されるものではなく、適宜設定すれば良い。例えば、場合によっては単量体の滴下開始前に開始剤の滴下を開始しても良いし、或は特に併用系の場合においては、一つの開始剤の滴下を開始し、一定の時間が経過してから、或は終了してから別の開始剤の滴下を開始しても良い。何れも、開始剤の分解速度、単量体の反応性に応じて適宜設定すれば良い。

## 【0053】

さらに、上記の過硫酸塩と過酸化水素に加え、他のラジカル重合開始剤を併用しても良い。他のラジカル重合開始剤としては、例えば、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩、4, 4'-アゾビス-4-シアノバレリン酸、アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)等のアゾ系化合物、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイ

ル、過酢酸、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド等の有機過酸化物があげられる。

## 【0054】

## (連鎖移動剤)

必要に応じ、重合に悪影響を及ぼさない範囲内で、共重合体の分子量調整剤として、ラジカル開始剤と併用で連鎖移動剤を用いても良い。連鎖移動剤としては、例えば、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、次亜リン酸塩、メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸等が挙げられるが特に限定はされず、これらを単独で用いても良く、2種以上の併用系でも良い。

## 【0055】

使用量としては、重量比で開始剤量の2倍以内であることが好ましい。2倍を越えて使用しても、もはや添加効果は現れず、共重合体の純分の低下を招き好ましくない。また、連鎖移動剤の添加方法、滴下するのであればその滴下時間は特に限定されず、適宜、場合に応じて設定すれば良い。

## 【0056】

## (多価金属イオン)

さらには、場合により必要に応じて、ラジカル重合開始剤の分解促進剤として多価金属イオンを併用しても良い。使用できる有効な多価金属イオンとしては、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{+}$ 、 $\text{V}^{2+}$ 、 $\text{V}^{3+}$ 、 $\text{VO}^{2+}$ 等が挙げられるが、好ましくは $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ である。これらを単独で用いても良いし、2種以上の併用系でも良い。

## 【0057】

これら多価金属イオンは添加方法は特に限定されないが、単量体の滴下終了前までに添加することが好ましく、全量初期仕込することが特に好ましい。また、使用量としては反応液全量に対して100ppm以下であることが好ましい。100ppmを越えると添加した効果はもはや見られず、また得られた共重合体の着色が大きく洗剤組成物として用いる場合などには使用できない恐れがあるため好ましくない。

## 【0058】



多価金属イオンの供給形態については特に制限はなく、重合反応系内でイオン化するものであれば、どのような金属化合物、金属であってもよい。このような金属化合物、金属としては、例えば、オキシ三塩化バナジウム、三塩化バナジウム、シュウ酸バナジウム、硫酸バナジウム、無水バナジン酸、メタバナジン酸アンモニウム、硫酸アンモニウムハイポバナダス  $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{VSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 、硫酸アンモニウムバナダス  $[(\text{NH}_4)\text{V}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 、酢酸銅(II)、臭化銅(II)、銅(II)アセチルアセテート、塩化第二銅、塩化銅アンモニウム、炭酸銅、塩化銅(II)、クエン酸銅(II)、ギ酸銅(II)、水酸化銅(II)、硝酸銅、ナフテン酸銅、オレイン酸銅(II)、マレイン酸銅、リン酸銅、硫酸銅(II)、塩化第一銅、シアン化銅(I)、ヨウ化銅、酸化銅(I)、チオシアン酸銅、鉄アセチルアセナート、クエン酸鉄アンモニウム、シュウ酸第二鉄アンモニウム、硫酸第一鉄アンモニウム、硫酸第二鉄アンモニウム、クエン酸鉄、フマル酸鉄、マレイン酸鉄、乳酸第一鉄、硝酸第二鉄、鉄ペンタカルボニル、リン酸第二鉄、ピロリン酸第二鉄等の水溶性金属塩、五酸化バナジウム、酸化銅(II)、酸化第一鉄、酸化第二鉄などの金属酸化物、硫化銅(II)、硫化鉄などの金属硫化物、銅粉末、鉄粉末等を挙げることができる。本発明の重合用単量体組成物としては、上述の単量体や重合開始剤、連鎖移動剤、多価金属イオン等の添加剤を含んでいる。なお、他に、本発明の重合反応を阻害しない範囲、できた水溶性共重合体の物性を阻害しない範囲で、これら例示した添加剤以外のその他の添加剤等を単量体組成物に含んでもかまわない。

#### 【0059】

##### <重合中和度及びその調製方法>

重合中(即ち単量体滴下中)の中和度は、単量体(a)および単量体(b)の酸量の合計量に対して、99mol%以下、好ましくは50~95mol%であり、更に好ましくは80~93mol%である。また、この中和度は、重合初期から重合終了まで、±10%以内に制御しながら重合する事が最も好ましい。中和度が50mol%未満であると過酸化水素の分解が十分に起こらず、重量平均分子量が高くなる傾向がある。また99mol%を越えると強アルカリ性の腐食性条件となるため、高温では製造設備が腐食する恐れがあり、さらに、アルカリ

によって過酸化水素が分解してしまうため、添加量が多くなってしまうという恐れもある。単量体の中和剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物；水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属の水酸化物；アンモニア；モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン塩等が挙げられる。これらは単独で用いても良いし、2種以上の混合物として用いても良い。好ましくは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物であり、特に好ましくは水酸化ナトリウムである。以下、本発明ではこれらのものを単に「中和剤」とのみ表記する。

## 【0060】

中和は単量体を反応器に供給する前に予め行われていても良いし、単量体と中和剤とを別々に反応器に供給して反応器内で中和を行っても良い。また、重合開始時から重合終了時までの中和度は上記の範囲内であれば一定である必要はなく、具体的にいえば、重合前半に中和度を低くしても良いし、あるいは、重合後半に中和度を高くしてもかまわない。

## 【0061】

添加時の中和剤の濃度は、特に限定されないが、好ましくは10～70重量%、特に好ましくは30～50重量%である。中和剤の濃度が10重量%未満であると、結果的に重合中の単量体濃度が非常に低くなるので、単量体の重合性が非常に悪くなり得られる重合体中における単量体の残存量が非常に多くなる。また輸送等の効率や生産性も低くなり経済的な面からも好ましくない。逆に70重量%を超えると、安全性や滴下の簡便性の面で好ましくない。

## 【0062】

## ＜その他の重合条件＞

本発明の共重合体の製造方法におけるその他の重合条件として、重合時の温度、濃度、圧力、溶媒が挙げられる。これらについて順に具体的に説明する。

## 【0063】

## (重合温度)

重合時における温度は、初期仕込時には特に限定されず、単量体或は重合開始剤の滴下開始による重合開始時から重合終了時（即ち、単量体及び重合開始剤等

全ての滴下が終了し、場合により滴下終了後にさらに熟成時間を設定する時はその終了時)までは60℃以上が好ましく、さらに90℃以上が好ましく、重合溶媒の沸点近傍が特に好ましく、重合溶媒の沸点が最も好ましい。重合終了後にpH調製、濃度調製を行う際は特に限定されず適宜行えば良い。

#### 【0064】

重合時の温度を60℃未満とすると、重合開始剤の分解効率が悪くなり、得られる共重合体における単量体の残存量が多くなる可能性があるので好ましくない。また、沸点で重合を行うことは、温度制御が非常に容易となり、そのため重合の再現性が良く、得られる共重合体においても品質的に非常に安定したものとなり、非常に好ましいものである。

#### 【0065】

##### (重合濃度)

重合反应用単量体組成物の重合時における各単量体の濃度は、重合終了時の濃度は30重量%以上、好ましくは40～60重量%であり、これに見合うように滴下物の濃度調製を行う。重合終了時の濃度が30重量%未満であると、結果的に重合中の濃度が非常に低くなるので、単量体の重合性が非常に悪くなり得られる重合体中における単量体の残存量が多くなる。また輸送等の効率や生産性も低くなり経済的な面からも好ましくない。逆に60重量%を超えると、結果的に重合中の濃度が非常に高くなるため、反応液が非常に高粘度になり、均一重合とならず、また非常に高分子量化する恐れがあり、特にクレー分散能に悪影響を及ぼすため、さらには得られる共重合体の溶液粘度が非常に高くなりハンドリング面からも、非常に好ましくない。なお、重合終了後の最終的な濃度は濃縮や希釈により適宜調製すれば良い。

#### 【0066】

##### (重合圧力)

重合時における圧力は、特に限定されず、加圧、常圧(大気圧)、減圧いずれでも良く場合により適宜設定すれば良いが、常圧が好ましい。

#### 【0067】

##### (溶媒)

本発明の共重合体の製造方法における溶媒としては、重合に用いる単量体の溶媒への溶解性向上のため、必要に応じて重合に悪影響を及ぼさない範囲で有機溶媒を適宜加えても良いが、好ましくは水性溶媒であり、80重量%以上が水であることが好ましく、水単独であることが特に好ましい。

## 【0068】

上記有機溶媒としては、具体的には、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等の低級ケトン類、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類、ジメチルホルムアルデヒド等のアミド類等が挙げられ、これらを単独で用いても良く、2種以上の混合物で用いても良い。

## 【0069】

(固形分濃度)

上述の本発明の重合反応間の、反応釜の中等の固形分濃度、即ち、重合反応中の固形分濃度は、30～60重量%の間で調整することが、本発明の水溶性共重合体を得るにあたって好ましい形態である。また、全ての単量体組成物の滴下が終了した段階で、pHを5～9に調整すること、及びその時の重合反応液における固形分の濃度を30～60重量%の範囲で調整することも、本発明の水溶性共重合体を得るにあたって好ましい形態である。これらの固形分濃度から逸脱して、重合反応を行うと、所定の物性を持つ水溶性共重合体を得ることが困難になる。

## 【0070】

<本発明の製造方法により得られる低分子量(メタ)アクリル酸(塩)系重合体を含有してなる洗剤組成物>

引き続き、本発明のさらに別の課題である本発明の製造方法により得られる(メタ)アクリル酸(塩)系重合体を含有してなる洗剤組成物について説明する。

## 【0071】

本発明の洗剤組成物においては、該重合体の配合量が洗剤組成物全体の1～20重量%であり、界面活性剤の配合量が洗剤組成物全体の5～70重量%である。

と好ましく、場合により酵素を5重量%以下の範囲で添加しても良い。

【0072】

該重合体の配合量が1重量%未満であると添加効果が現れず、また20重量%を超えともはや添加した効果が洗浄力の向上につながらず経済的にも不利となり好ましくない。また、洗剤組成物の主剤である界面活性剤の量が上記の範囲を外れると、他の成分とのバランスが崩れ洗剤組成物の洗浄力に悪影響を及ぼす恐れがあり好ましくない。酵素を配合した場合、洗浄力の向上に寄与するが、5重量%を超えると、もはや添加した効果が現れず経済的にも不利となり好ましくない。

【0073】

界面活性剤としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、両性界面活性剤およびカチオン界面活性剤からなる群より選ばれる少なくとも1つを使用することができる。アニオン界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテル硫酸塩、アルキルまたはアルケニル硫酸塩、 $\alpha$ -オレフィンスルホン酸塩、 $\alpha$ -スルホ脂肪酸またはエステル塩、アルカンスルホン酸塩、飽和または不飽和脂肪酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテルカルボン酸塩、アミノ酸型界面活性剤、N-アシルアミノ酸型界面活性剤、アルキルまたはアルケニルリン酸エステルまたはその塩等を挙げることができる。

【0074】

ノニオン界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、ポリオキシアルキレンアルキルまたはアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、高級脂肪酸アルカノールアミドまたはそのアルキレンオキサイド付加物、ショ糖脂肪酸エステル、アルキルグリコキッド、脂肪酸グリセリンモノエステル、アルキルアミノオキサイド等を挙げることができる。

【0075】

両性界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、カルボキシ型またはスルホベタイン型両性界面活性剤等を挙げることができ、カチオン界面活性剤としては、特に限定されないが、例えば、第4級アンモニウム塩等を挙げるこ

とができる。

【 0 0 7 6 】

本発明における洗剤組成物に配合される酵素としては、プロテアーゼ、リパーゼ、セルラーゼ等を使用することができる。特に、アルカリ洗浄液中で活性が高いプロテアーゼ、アルカリリパーゼおよびアルカリセルラーゼが好ましい。

【 0 0 7 7 】

さらに、本発明の洗剤組成物には、必要に応じて、公知のアルカリビルダー、キレートビルダー、再付着防止剤、ソイルリリース剤、色移り防止剤、柔軟剤、蛍光剤、漂白剤、漂白助剤、香料等の洗剤組成物に常用される成分を配合してもよい。また、ゼオライトを配合してもよい。

【 0 0 7 8 】

アルカリビルダーとしては、珪酸塩、炭酸塩、硫酸塩等を用いることができる。キレートビルダーとしては、ジグリコール酸、オキシカルボン酸塩、EDTA（エチレンジアミン四酢酸）、DTPA（ジエチレントリアミン六酢酸）、クエン酸等を必要に応じて使用することができる。あるいは公知の水溶性ポリカルボン酸系ポリマーを本発明の効果を損なわない範囲で使用しても良い。

【 0 0 7 9 】

＜本発明の製造方法により得られる低分子量（メタ）アクリル酸（塩）系重合体を含有してなる水処理剤＞

次に、本発明のさらに別の課題である本発明の製造方法により得られる低分子量アクリル酸系重合体（塩）を含有してなる水処理剤について説明する。

【 0 0 8 0 】

上記該重合体を含んでなることを特徴とする水処理剤は、好ましくは、該重合体からなり、必要に応じて、他の配合剤として、重合リン酸塩、ホスホン酸塩、防食剤、スライムコントロール剤、キレート剤を配合した組成物とすることもできる。いずれの場合でも、冷却水循環系、ボイラー水循環系、海水淡水化装置、パルプ蒸解釜、黒液濃縮釜等でのスケール防止に有用である。また、性能、効果に影響しない範囲で公知の水溶性重合体を含んでもよい。

＜色調の良い低分子量（メタ）アクリル酸（塩）系重合体＞

最後に本発明の別の課題である低分子量（メタ）アクリル酸（塩）系重合体（本発明の第2の低分子量（メタ）アクリル酸（塩）系重合体）について説明する。本発明における低分子量（メタ）アクリル酸（塩）系重合体とは、炭素数3～6のモノカルボン酸モノエチレン性不飽和単量体（a）100～95mol%および他の共重合可能なモノエチレン性不飽和単量体（b）0～5mol%からなる単量体成分を重合して得られるものであり、40重量%での該重合体水溶液のハーゼンは100以下である。

#### 【0081】

重量平均分子量は2000～20000であり、好ましくは3000～18000であり、特に好ましくは5000～15000である。重量平均分子量が2000未満であるとキレート能が低下するので好ましくなく、20000を越えると分散能が低下するので好ましくない。

#### 【0082】

分散度は2.0～5.0であり、好ましくは2.5～4.0であり、洗剤ビルダーとして使用した場合の再汚染防止能に優れる。分散度が2.0未満である（メタ）アクリル酸（塩）系重合体は製造が繁雑となり、生産性が悪化し、カルシウム捕捉能も低下するため好ましくなく、5.0を越えるとカルシウム捕捉能、クレー分散能、スケール防止能などの性能が低下するため好ましくない。

#### 【0083】

40重量%での該重合体水溶液の過酸化水素濃度は5～500ppmであり、好ましくは5～300ppmである。過酸化水素濃度が5ppm未満であると、重合体の着色抑制効果が得られないため、好ましくなく、500ppmを超えると、安全性に問題を生じるため好ましくない。

#### 【0084】

ハーゼンは100以下であり、好ましくは90以下である。ハーゼンが100を超えるとこの重合体を添加した組成物の着色が顕著になるため好ましくない。

#### 【0085】

なお、重量平均分子量及び分散度の決定方法については実施例の項で説明する。

## 【0086】

また、本発明において（メタ）アクリル酸（塩）系重合体とは、（メタ）アクリル酸系重合体のカルボキシル基が酸型でも、部分塩型でも、完全塩型でも、あるいはこれらの混合物でも良いことを表し、以下これらを単に（塩）とのみ表記する。塩としては、例えば、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩；カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属塩；アンモニウム塩；モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アミン塩等が挙げられる。これらの塩は単独で用いても良いし、2種以上の混合物として用いても良い。塩とする場合においての好ましい形態は、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩であり、特に好ましくはナトリウム塩である。

## 【0087】

## 【実施例】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、「%」は「重量%」を示す。

## 【0088】

## ＜物性測定方法＞

## （重量平均分子量（Mw）の測定方法）

①GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により測定した。測定に用いたカラムはG-3000PWXL（東ソー製）であり、移動相はリン酸水素二ナトリウム12水和物34.5g及びリン酸二水素ナトリウム2水和物46.2g（何れも試薬特級、以下測定に用いる試薬は全て特級を使用）に純水を加えて全量を5000gとし、その後0.45ミクロンのメンブランフィルターで濾過した水溶液を用いた。

## 【0089】

②ポンプはL-7110（日立製）を使用し、移動相の流量を0.5ml/minに設定して、検出器としてはUVで波長214nm（ウォータース製 モデル481型）とした。その際、カラム温度は35℃一定とした。

## 【0090】

③さらに検量線としては、ポリアクリル酸ナトリウム標準サンプル（創和科学



製)を用いた。

【0091】

④サンプルを移動相の溶媒で希釈し0.1重量%サンプル溶液を調製した。これらにより重合体の重量平均分子量を測定した。

【0092】

(過酸化水素含有量の測定方法)

①200mlマイヤーフラスコにヨウ化カリウム2.0gを採り、純水100mlを加え、マグネチックスターラーで攪拌し、溶解後遮光紙で覆った。

【0093】

②9mol/l硫酸 30mlをホールピペットで加えた。

【0094】

③次いで、②のフラスコに試験サンプル(重合体)を5g添加し、2分攪拌した。

【0095】

④0.01mol/lチオ硫酸ナトリウム水溶液を黄色が淡くなるまで滴下した。さらに1%デンプン溶液1mlを加え、ヨウ素デンプン色が消えるまで滴定した。

【0096】

⑤以上の測定結果から下式(式1)により、過酸化水素含有量を求めた。

【0097】

【数1】

$$\text{過酸化水素含有量} = ((A - B) \times C \times 0.017) / 5.0 \quad \dots (式1)$$

A: 重合体を添加したときの滴定量 (ml)

B: 重合体無添加のときの滴定量 (ml)

C: チオ硫酸ナトリウム水溶液の factor

【0098】

(ハーゼンの測定方法)

①重合体水溶液のハーゼンは、分光式色差計SE-2000(日本電色工業製)を用いて測定した。

## 【 0 0 9 9 】

(カルシウムイオン捕捉能)

①まず、検量線用カルシウムイオン標準液として、塩化カルシウム 2 水和物を用いて、 $0.01\text{mol/l}$ 、 $0.001\text{mol/l}$ 、 $0.0001\text{mol/l}$ の水溶液をそれぞれ 50 g 調製し、4.8% NaOH 水溶液で pH を 9～11 の範囲に調製し、さらに  $4\text{mol/l}$  の塩化カリウム水溶液（以下 4M-KCl 水溶液と略す）を 1 ml を添加した後、マグネチックスターラーを用いて十分に攪拌して検量線用サンプル液を作成した。また、試験用カルシウムイオン標準液として、同じく塩化カルシウム 2 水和物を用いて、 $0.0012\text{mol/l}$  の水溶液を必要量（1 サンプルにつき 50 g 使用）調製した。

## 【 0 1 0 0 】

②次いで、100 cc ビーカーに試験サンプル（重合体）を固形分換算で 10 mg 秤量し、①で調製した試験用のカルシウムイオン標準液 50 g を添加しマグネチックスターラーを用いて十分に攪拌した。さらに、検量線用サンプル液と同様に、4.8% NaOH 水溶液で pH を 9～11 の範囲に調製し、4M-KCl 水溶液を 1 ml を添加して試験用サンプル液を作成した。

## 【 0 1 0 1 】

③このようにして作成した検量線用サンプル液、試験用サンプル液を、オリオン社製イオンアナライザー EA920 を用いて、オリオン社製カルシウムイオン電極 93-20 により測定を行った。

## 【 0 1 0 2 】

④検量線及び試験用のサンプル液の測定値から、サンプル（重合体）が捕捉したカルシウムイオン量を計算により求め、その値を重合体固形分 1 g 当りの捕捉量を炭酸カルシウム換算の g 数で表わし、この値をカルシウムイオン捕捉能値とした。

## 【 0 1 0 3 】

(高硬度水下におけるクレ－分散能)

①まず、グリシン 67.56 g、塩化ナトリウム 52.6 g、 $1\text{mol/l}$  の NaOH 水溶液 60 ml にイオン交換水を加えて 600 g としたグリシン緩衝溶

液を調整した。

【0104】

②塩化カルシウム2水和物を0.3268g、①の調整液60gを取って、純水を加えて1000gとし、分散液を調整した。また、固形分換算で0.1%の重合体水溶液を調整した。

【0105】

③約30ccの実験に用いる一般的な試験管に、JIS試験用粉体I、8種（関東ローム，微粒：日本粉体工業技術協会）のクレー0.3gを入れ、②の分散液27g、重合体水溶液3gを添加した。この時、試験液のカルシウム濃度は炭酸カルシウム換算200ppmとなっている。

【0106】

④試験管をパラフィルムで密封した後、クレーが全体に分散するように軽く振り、らに上下に20回振った。この試験管を直射日光の当たらないところに20時間静置した後、分散液の上澄みをホールピペットで5ml採取した。

【0107】

⑤この液をUV分光器を用いて、波長380nmの条件で、1cmのセルで吸光度（ABS）を測定し、この値を高硬度水下におけるクレー分散能値とした。

【0108】

次に、本発明の具体的な実施例について説明する。

【0109】

（実施例1-1）

温度計、攪拌機、及び還流冷却器を備えた容量2.5リットルのSUS製セパラルフラスコにイオン交換水（以下純水と記す）193.0gを初期仕込し、攪拌下、該水溶液を沸点還流状態まで昇温した。次いで、攪拌下、還流状態を維持しながら、80%アクリル酸水溶液（以下80%AAと記す）450.0gを重合開始から180分間に渡って、35%過酸化水素水溶液114.3g（以下35% $H_2O_2$ と記す）を重合開始から90分間に渡って、15%過硫酸ナトリウム水溶液（以下15%NaPSと略す）133.3gを重合開始から190分間に渡って、48%水酸化ナトリウム水溶液（以下48%NaOHと記す）333

． 3 g を重合開始から 1 8 0 分に渡って、それぞれ別々の滴下ノズルから連続的に均一速度で滴下した。さらに全ての滴下終了後 2 0 分間に渡って、沸点還流状態を維持して、重合を完了した。

## 【 0 1 1 0 】

重合終了後、沸点還流状態を 3 0 分間維持したまま 4 8 % N a O H 6 2 . 5 g を攪拌下、反応溶液に徐々に滴下して中和した。このようにして、固形分濃度 3 9 . 5 %、最終中和度 9 5 % のポリアクリル酸ナトリウム 1 - 1 (以下、重合体 1 - 1 とする) を得た。得られた重合体 1 - 1 の重量平均分子量  $M_w$ 、過酸化水素含有量、ハーゼン、カルシウム捕捉能、および、クレ－分散能を測定した。その結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 1 1 】

## (実施例 1 - 2)

実施例 1 - 1 において 3 5 %  $H_2O_2$  添加量を 5 7 . 1 g とした以外は、同様に重合を行った。その後、沸点還流状態を 3 0 分間維持したまま 4 8 % N a O H 6 2 . 5 g を攪拌下、反応溶液に徐々に滴下して中和した。このようにして、固形分濃度 4 1 . 5 %、最終中和度 9 5 % のポリアクリル酸ナトリウム 1 - 2 (以下、重合体 1 - 2 とする) を得た。得られた重合体 1 - 2 の重量平均分子量  $M_w$ 、過酸化水素含有量、およびハーゼン、カルシウム捕捉能、および、クレ－分散能を測定した。その結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 1 2 】

## (実施例 1 - 3)

実施例 1 - 2 において 3 5 %  $H_2O_2$  を重合開始から 9 0 分にわたって連続的に均一速度で滴下した以外同様に重合を行った。その後、沸点還流状態を 3 0 分間維持したまま 4 8 % N a O H 6 2 . 5 g を攪拌下、反応溶液に徐々に滴下して中和した。このようにして、固形分濃度 4 1 . 7 %、最終中和度 9 5 % のポリアクリル酸ナトリウム 1 - 3 (以下、重合体 1 - 3 とする) を得た。得られた重合体 1 - 3 の重量平均分子量  $M_w$ 、過酸化水素含有量、ハーゼン、カルシウム捕捉能、および、クレ－分散能を測定した。その結果を表 1 に示す。

## 【 0 1 1 3 】

## (実施例 1-4)

実施例 1-1 において 35%  $\text{H}_2\text{O}_2$  滴下量を 85.7 g とし、重合開始から 150 分にわたって連続的に均一速度で滴下した以外は同様に重合を行った。その後、沸点還流状態を 30 分間維持したまま 48%  $\text{NaOH}$  62.5 g を攪拌下、反応溶液に徐々に滴下して中和した。このようにして、固形分濃度 40.5%、最終中和度 95% のポリアクリル酸ナトリウム 1-4 (以下、重合体 1-4 とする) を得た。得られた重合体 1-4 の重量平均分子量  $M_w$ 、過酸化水素含有量、ハーゼン、カルシウム捕捉能、および、クレー分散能を測定した。その結果を表 1 に示す。

## 【0114】

## (実施例 1-5)

実施例 1-4 において 35%  $\text{H}_2\text{O}_2$  滴下量を 68.6 g とした以外は同様に重合を行った。その後、沸点還流状態を 30 分間維持したまま 48%  $\text{NaOH}$  62.5 g を攪拌下、反応溶液に徐々に滴下して中和した。このようにして、固形分濃度 41.0%、最終中和度 95% のポリアクリル酸ナトリウム 1-5 (以下、重合体 1-5 とする) を得た。得られた重合体 1-5 の重量平均分子量  $M_w$ 、過酸化水素含有量、ハーゼン、カルシウム捕捉能、および、クレー分散能を測定した。その結果を表 1 に示す。

## 【0115】

## (実施例 1-6)

実施例 1-5 において 48%  $\text{NaOH}$  滴下量を 375.0 g とした以外は同様に重合を行った。その後、沸点還流状態を 30 分間維持したまま 48%  $\text{NaOH}$  20.8 g を攪拌下、反応溶液に徐々に滴下して中和した。このようにして、固形分濃度 41.3%、最終中和度 95% のポリアクリル酸ナトリウム 1-6 (以下、重合体 1-6 とする) を得た。得られた重合体 1-6 の重量平均分子量  $M_w$ 、過酸化水素含有量、ハーゼン、カルシウム捕捉能、および、クレー分散能を測定した。その結果を表 1 に示す。

## 【0116】

## (実施例 1-7)

実施例 1-6 において 35%  $\text{H}_2\text{O}_2$  滴下量を 114.3 g とした以外は同様に重合を行った。その後、沸点還流状態を 30 分間維持したまま 48%  $\text{NaOH}$  20.8 g を攪拌下、反応溶液に徐々に滴下して中和した。このようにして、固形分濃度 39.9%、最終中和度 95% のポリアクリル酸ナトリウム 1-7 (以下、重合体 1-7 とする) を得た。得られた重合体 1-7 の重量平均分子量  $M_w$ 、過酸化水素含有量、ハーゼン、カルシウム捕捉能、および、クレー分散能を測定した。その結果を表 1 に示す。

【0117】

(実施例 1-8)

実施例 1-4 において 15%  $\text{NaPS}$  滴下量を 83.3 g、および 48%  $\text{NaOH}$  滴下量を 375.0 g とした以外は同様に重合を行った。その後、沸点還流状態を 30 分間維持したまま 48%  $\text{NaOH}$  20.8 g を攪拌下、反応溶液に徐々に滴下して中和した。このようにして、固形分濃度 42.1%、最終中和度 95% のポリアクリル酸ナトリウム 1-8 (以下、重合体 1-8 とする) を得た。得られた重合体 1-8 の重量平均分子量  $M_w$ 、過酸化水素含有量、ハーゼン、カルシウム捕捉能、および、クレー分散能を測定した。その結果を表 1 に示す。

【0118】

なお、上記各実施例における反応条件をまとめて表 2 に示した。

【0119】

【表 1】

(表 1)

実施例	重量平均 分子量	分散度	含有 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 濃度	ハーゼン	カルシウ ム 捕捉能	クレ- 分散能
	Mw	Mw/Mn	(ppm)			
1-1	7200	2.6	250	95	230	0.54
1-2	14000	4.4	260	70	270	0.50
1-3	15000	4.7	480	60	260	0.49
1-4	9600	3.8	460	100	250	0.47
1-5	11000	3.3	280	80	260	0.49
1-6	11000	3.4	500	55	260	0.47
1-7	10000	3.3	480	80	260	0.55
1-8	11000	2.6	260	80	270	0.55

【0120】

【表 2】

(表 2)

実施例	滴下量			
	80%AA	15%NaPS	35%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	48%NaOH
	g (mol)	g (g/mol)	g (g/mol)	g (mol)
1-1	450 (5.0)	133.3 (4.0)	114.3 (8.0)	333.3 (4.0)
1-2	450 (5.0)	133.3 (4.0)	57.1 (4.0)	333.3 (4.0)
1-3	450 (5.0)	133.3 (4.0)	57.1 (4.0)	333.3 (4.0)
1-4	450 (5.0)	133.3 (4.0)	85.7 (6.0)	333.3 (4.0)
1-5	450 (5.0)	133.3 (4.0)	68.6 (4.8)	333.3 (4.0)
1-6	450 (5.0)	133.3 (4.0)	68.6 (4.8)	375.0 (4.5)
1-7	450 (5.0)	133.3 (4.0)	114.3 (8.0)	375.0 (4.5)
1-8	450 (5.0)	83.3 (2.5)	85.7 (6.0)	375.0 (4.5)

【 0 1 2 1 】

表 1 の結果から明らかなように、本発明にかかる重合体 1-1 ~ 1-8 は、全て重量平均分子量が 2 0 0 0 0 以下であり、高濃度の条件下であっても一段重合により低分子量かつ、分散度も良好な重合体を得られることがわかった。また、各重合体水溶液のハーゼンは 1 0 0 以下であり、非常に色調のよい重合体を得られることがわかった。

【 0 1 2 2 】

(実施例 2)

実施例 2 では、実施例 1 で得られた本発明の重合体組成物において、本発明の別の課題である該重合体組成物を含むことを特徴とする洗剤組成物としての評価を行うため、次に示す通りの方法により再汚染防止能について測定を行った。

【 0 1 2 3 】

<再汚染防止能>

①洗濯科学協会より入手した J I S - L 0 8 0 3 綿布を 5 c m × 5 c m に切断し、白布を作成した。この白布を予め日本電色工業社製の測色色差計 N D - 1 0 0 1 D P 型を用いて、白色度を反射率にて測定した。

【 0 1 2 4 】

②塩化カルシウム 2 水和物 0 . 2 9 4 g に純水を加えて 5 0 0 0 g とし、硬水を調製した。硬水とすすぎ用の水道水を 2 5 ℃ の恒温槽につけておいた。

【 0 1 2 5 】

③ターゴットメーターを 2 5 ℃ にセットし、硬水 1 L とクレール 1 g をポットに入れ、1 0 0 r p m で 1 分間攪拌した。その後、白布 1 0 枚を入れ 1 0 0 r p m で 1 分間攪拌した。

【 0 1 2 6 】

④ 5 % 炭酸ナトリウム水溶液 4 g、5 % 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩（以下 L A S と略す）水溶液 4 g、ゼオライト 0 . 1 5 g、固形分換算で 1 % の重合体水溶液 5 g をポットに入れ、1 0 0 r p m で 1 0 分間攪拌した。

【 0 1 2 7 】

⑤手で白布の水を切り、2 5 ℃ にした水道水 1 L をポットに入れ、1 0 0 r p



mで2分間攪拌した。これを2回行った。

【0 1 2 8】

⑥③から⑤を3回繰り返した。

【0 1 2 9】

⑦白布に当て布をして、アイロンでしわを伸ばしながら乾燥させた後、上記測色色差計にて再度白布の白度を反射率にて測定した。

【0 1 3 0】

⑧以上の測定結果から下式により再汚染防止率を求めた。

【0 1 3 1】

$$\text{再汚染防止率(\%)} = (\text{洗浄後の白色度}) / (\text{原白布の白色度}) \times 100$$

(実施例 2-1 ~ 2-8)

実施例 1 で得られた本発明の重合体組成物 1-1 ~ 1-8 について、それぞれ上記方法に基づき再汚染防止能の測定を行った。その結果を表 3 にまとめた。

【0 1 3 2】

【表 3】

(表 3)

	重合体	再汚染防止能
実施例		
2-1	1-1	98. 3
2-2	1-2	98. 2
2-3	1-3	98. 1
2-4	1-4	98. 3
2-5	1-5	98. 4
2-6	1-6	98. 3
2-7	1-7	98. 4
2-8	1-8	98. 4

【0 1 3 3】

表 3 から明らかなように、本発明における重合体は、優れた再汚染防止能を有している。

【0 1 3 4】

(実施例 3)

実施例 3 では、実施例 1 で得られた本発明の重合体において、本発明の別の課題である該重合体組成物を含むことを特徴とする水処理剤としての評価をさらにを行うため、次に示す通りの方法により洗浄能について測定を行った。

【0135】

<洗浄能>

①洗濯科学協会より入手した J I S - L 0 8 0 3 綿布を 5 c m × 5 c m に切断し、白布を作成した。また湿式人工汚染布も洗濯科学協会より入手した。白布および汚染布を予め日本電色工業社製の測色色差計 N D - 1 0 0 1 D P 型を用いて、白色度を反射率にて測定した。

【0136】

②塩化カルシウム 2 水和物 0 . 2 9 4 g に純水を加えて 5 0 0 0 g とし、硬水を調製した。硬水とすすぎ用の水道水を 2 5 ℃ の恒温槽につけておいた。

【0137】

③ターボットメーターを 2 5 ℃ にセットし、硬水 5 0 0 m l と汚染布 5 枚、白布 5 枚をポットに入れ、1 0 0 r p m で 1 分間攪拌した。

【0138】

④ 5 % 炭酸ナトリウム水溶液 2 g、5 % L A S 水溶液 2 g、ゼオライト 0 . 0 7 5 g、固形分換算で 1 % の重合体水溶液 1 0 g をポットに入れ、1 0 0 r p m で 1 0 分間攪拌した。

【0139】

⑤手で白布の水を切り、2 5 ℃ にした水道水 5 0 0 m l をポットに入れ、1 0 0 r p m で 2 分間攪拌した。これを 2 回行った。

【0140】

⑥白布と汚染布に当て布をして、アイロンでしわを伸ばしながら乾燥させた後、上記測色色差計にて再度白布の白度を反射率にて測定した。

【0141】

⑦以上の測定結果から下式 (式 2) により洗浄率を求めた。

【0142】

【数 2】

$$\text{洗浄率 (\%)} = (\text{洗浄後の汚染布の白色度} - \text{洗浄前の汚染布の白色度}) / (\text{原白布の白色度} - \text{洗浄前の汚染布の白色度}) \times 100 \quad \dots (式 2)$$

【0 1 4 3】

(実施例 3-1 ~ 3-8)

実施例 1 で得られた本発明の重合体 1-1 ~ 1-8 について、それぞれ上記方法に基づき洗浄能の測定を行った。その結果を表 4 にまとめた。

【0 1 4 4】

【表 4】

(表 4)

	重合体	洗浄能
実施例		
3-1	1-1	35.8
3-2	1-2	35.3
3-3	1-3	34.7
3-4	1-4	34.5
3-5	1-5	34.2
3-6	1-6	34.4
3-7	1-7	35.1
3-8	1-8	36.3

【0 1 4 5】

表 4 から明らかなように、本発明における重合体は、優れた洗浄能を有している。

【0 1 4 6】

また、実施例 2 と実施例 3 の結果を合わせることにより、本発明の洗剤組成物が非常に優れていることが明らかとなった。

【0 1 4 7】

(実施例 4)

実施例 4 では、実施例 1 で得られた本発明の重合体組成物を含むことを特徴と

する水処理剤としての評価を行うため、次に示す通りの方法により炭酸カルシウムスケール防止能について測定を行った。

【0148】

＜炭酸カルシウムスケール防止能＞

①まず、塩化カルシウム2水和物の1.56%水溶液および3.0%の炭酸水素ナトリウム水溶液、固形分換算で0.2%の重合体組成物の水溶液を調製した。

【0149】

②次に、容量225mlのガラス瓶に純水を170g入れ、1.56%塩化カルシウム2水和物水溶液を10g、固形分換算で0.2%重合体組成物の水溶液3gを混合し、さらに炭酸水素ナトリウム水溶液10gおよび塩化ナトリウム7gを加えて、全量を200gとした。

【0150】

③得られた炭酸カルシウム530ppmの過飽和水溶液を密栓して70℃で加熱処理を行った。

【0151】

④冷却した後、沈殿物を0.1μmのメンブランフィルターで濾過し、濾液をJISのK0101に従い、分析を行った。

【0152】

⑤以上の測定結果から下式（式3）により炭酸カルシウムスケール抑制率（%）を求めた。

【0153】

【数3】

$$\text{スケール抑制率 (\%)} = [(C - B) / (A - B)] \times 100 \quad \dots (式3)$$

ただし、A：試験前の液中に溶解していたカルシウム濃度（ppm）

B：試験後重合体組成物無添加液の濾液中のカルシウム濃度（ppm）

C：試験後重合体組成物添加液の濾液中のカルシウム濃度（ppm）

【0154】

（実施例4-1～4-8）

実施例 1 で得られた本発明の重合体組成物 1-1 ～ 1-8 について、それぞれ上記方法に基づきスケール防止能の測定を行った。その結果を表 5 にまとめた。

【 0 1 5 5 】

【表 5】

(表 5)

	重合体	スケール防止率
実施例		
4-1	1-1	66.8
4-2	1-2	66.6
4-3	1-3	65.9
4-4	1-4	66.8
4-5	1-5	66.0
4-6	1-6	66.6
4-7	1-7	70.1
4-8	1-8	67.2

【 0 1 5 6 】

表 5 から明らかなように、本発明における重合体は、非常に優れたスケール防止能を有している。

【 0 1 5 7 】

上記の結果から、本発明の重合体組成物は、水処理剤としても有効に利用できることがわかった。

【 0 1 5 8 】

【発明の効果】

本発明の第 1 の (メタ) アクリル酸 (塩) 系重合体の製造方法は、以上のように炭素数が 3 ～ 6 のモノカルボン酸モノエチレン性不飽和単量体 (a) 100 ～ 95 mol % 及びその他共重合可能なモノエチレン性不飽和単量体 (b) 0 ～ 5 mol % (但し (a) と (b) の合計量は 100 mol % である。) からなる単量体成分を、重合触媒として過硫酸塩ならびに過酸化水素を併用し、アルカリ物質の存在下で、30 重量 % 以上の濃度で水溶液重合させることを特徴とする低分子量 (メタ) アクリル酸 (塩) 系重合体の製造方法であって、該アルカリ性物質の全使用量が、単量体成分の全酸基を中和するのに必要な量の 99 mol % 以下

である方法である。

【0159】

また、本発明の第2の（メタ）アクリル酸（塩）系重合体の製造方法は、以上のように、上記第1の製法に加え、分散度が2.0～5.0である方法である。

【0160】

さらに、本発明の第3の（メタ）アクリル酸（塩）系重合体の製造方法は、以上のように、上記第1の製法に加え、過硫酸塩と過酸化水素の重量比が0.1～5.0である方法である。

【0161】

それゆえ、上記方法では過硫酸塩と過酸化水素を併用することにより、添加量を大幅に低減し良好に純度の高い低分子量の重合体を製造することができる。また、中和度を99m o 1%以下にすることにより製造設備の腐食を回避し、効率よく製造することができる。

【0162】

また、第2の方法では、分散度がこの範囲内であれば、上記（メタ）アクリル酸（塩）系重合体が分散能、キレート能、およびスケール防止能といった各性能を最も効果的に発揮することができるという効果を併せて奏する。

【0163】

さらに、第3の方法では、過硫酸塩を上記の範囲で加えることで、得られる重合体が必要以上に高分子量化することが抑制することができるという効果を併せて奏する。

【0164】

また、本発明の洗剤組成物は本発明第1の（メタ）アクリル酸（塩）系重合体を含有する構成である。

【0165】

さらに、本発明の水処理剤は本発明第1の（メタ）アクリル酸（塩）系重合体を含有する構成である。

【0166】

それゆえ、上記各構成では、純度が洗剤ビルダーやスケール防止剤などの用途

に、より一層好適に用いることができる。

【 0 1 6 7 】

また、本発明第 2 の（メタ）アクリル酸（塩）系重合体は炭素数が 3 ～ 6 のモノカルボン酸モノエチレン性不飽和単量体（a）100 ～ 95 mol % 及びその他共重合可能なモノエチレン性不飽和単量体（b）0 ～ 5 mol %（但し（a）と（b）の合計量は 100 mol % である。）からなる単量体成分を重合して得られる低分子量（メタ）アクリル酸（塩）系重合体であって、重量平均分子量が 2000 ～ 20000、分散度が 2.0 ～ 5.0 であり、40 重量 % の該重合体水溶液の含有過酸化水素濃度が 5 ～ 500 ppm、ハーゼンが 100 以下である構成である。

【 0 1 6 8 】

それゆえ、上記構成では、過酸化水素を 5 ～ 500 ppm 含むことにより、重合体の着色を抑え、色調のよい低分子量重合体を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 色調の良い低分子量（メタ）アクリル酸（塩）系重合体を効率よく製造する方法を提案する。

【解決手段】 炭素数が3～6のモノカルボン酸モノエチレン性不飽和単量体（a）100～95mol%及びその他共重合可能なモノエチレン性不飽和単量体（b）0～5mol%（但し（a）と（b）の合計量は100mol%である。）からなる単量体成分を、重合触媒として過硫酸塩ならびに過酸化水素を併用し、アルカリ物質の存在下で、30重量%以上の濃度となるように重合を行う。この時の、該アルカリ性物質の全使用量は、単量体成分の全酸基を中和するのに必要な量の99mol%以下である。得られる重合体の分散度は2.0～5.0の範囲内にある。

さらに、この該重合体を用いてなる洗剤組成物および水処理剤は良好な性能を有する。

【選択図】 なし



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004628]

1. 変更年月日 1991年 6月11日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
氏 名 株式会社日本触媒
2. 変更年月日 2000年12月 6日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号  
氏 名 株式会社日本触媒